VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

Verseifungen[1][2]). Die eingewogenen Acetate wurden mit je 11 cm³ 0,01-n. alkoholischer Kalilauge je 30 Min. gekocht, dann wurde der Alkaliverbrauch durch Titration mit 0,1-n. Schwefelsäure bestimmt. Unter diesen Bedingungen verbrauchten 18,696 mg 4α-Acetoxy-cholestan[3]) 0,178 cm³ 0,1-n. KOH (41,0% Verseifung), während 22,807 mg 4β-Acetoxy-cholestan keine Lauge verbrauchten (0% Verseifung).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Konfiguration der beiden 4-Oxy-cholestane eindeutig bestimmt. In diesem Zusammenhang wurden weitere Beispiele geliefert für den regelmässigen sterischen Verlauf von Reaktionen an Steroid-epoxyden.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

168. Die Kalischmelze des Alkaloids Ibogain [4])

von **E. Schlittler**[5]), **C. A. Burckhardt** und **E. Gellért**[6]).

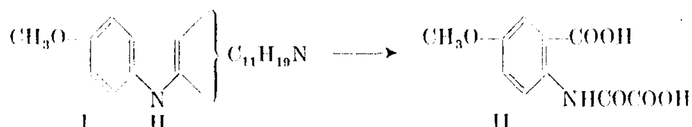
(18. VII. 53.)

Das Alkaloid Ibogain ist gleichzeitig von *Dybowski & Landrin*[7]) und von *Haller & Heckel*[8]) aus Tabernanthe Iboga *H. Bn.* (Apocynaceae) isoliert worden. In einer ausgezeichneten Dissertation hat *Delourme-Houdé*[9]) das gesamte botanische, chemische und pharmakodynamische Material zusammengefasst, das im Jahre 1944 bekannt war. Nach dem Erscheinen dieser Veröffentlichung sind an chemischen Arbeiten nur noch die Publikationen von *Janot, Goutarel & Sneeden*[10]) und von *Burckhardt, Goutarel, Janot & Schlittler*[11]) erschienen.

Aus Tabernanthe Iboga sind bis jetzt die drei Alkaloide Ibogain ($C_{20}H_{26}ON_2$), Tabernanthin ($C_{21}H_{28}ON_2$) und Ibogamin ($C_{19}H_{24}N_2$)[12]) isoliert worden, aber nur Ibogain ist chemisch eingehender bearbeitet worden. Es besitzt eine Methoxyl- und eine C-Methylgruppe, ein aktives H-Atom, keine N-Methylgruppe und keine leicht

[1]) *L. Ruzicka, M. Furter & M. W. Goldberg*, Helv. **21**, 498 (1938).
[2]) *A. Fürst & Pl. A. Plattner*, Helv. **32**, 275 (1949).
[3]) Hergestellt nach *R. Tschesche & A. Hagedorn*, B. **68**, 2247 (1935).
[4]) Auszug aus der Diss. *C. A. Burckhardt*, Basel 1953.
[5]) *Ciba Pharmaceutical Products*, Summit (N.J.), USA.
[6]) Division of Industrial Chemistry, C.S.I.R.O., Melbourne (Australien).
[7]) *J. Dybowski & A. Landrin*, C. r. **133**, 748 (1901).
[8]) *A. Haller & E. Heckel*, C. r. **133**, 850 (1901).
[9]) *J. Delourme-Houdé*, Etude de l'Iboga, Diss. Paris 1944.
[10]) *M.-M. Janot, R. Goutarel & R. P. A. Sneeden*, Helv. **34**, 1205 (1951).
[11]) *C. A. Burckhardt, R. Goutarel, M.-M. Janot & E. Schlittler*, Helv. **35**, 624 (1952).
[12]) Diese Bruttoformel wurde zuerst von *Janot* u. Mitarb. vorgeschlagen.

hydrierbare Doppelbindung. Gewisse Farbreaktionen[1]) schienen auf das Vorliegen eines Indolrings hinzuweisen, wogegen UV.-Spektren angeblich keine Anhaltspunkte dafür gaben. Erst kürzlich haben nun *Janot*, *Goutarel* & *Sneeden*[2]) durch Permanganatabbau des Ibogains zu 5-Methoxy-N-oxalyl-anthranilsäure (II) die Anwesenheit eines substituierten Indolrings endgültig, wenn auch nur indirekt, bewiesen:



Über den Rest der Ibogainmolekel, der in der obigen Partialstruktur mit $C_{11}H_{19}N$ formuliert ist, weiss man nichts, und wir haben uns deshalb bemüht, Abbauprodukte dieser „zweiten Hälfte" zu fassen. Zinkstaubdestillation, Selendehydrierung und Kalischmelze waren jedoch erfolglos. Immerhin lieferte uns die Kalischmelze einige interessante Resultate, über die wir nachfolgend berichten.

Wir haben Ibogain einer Kalischmelze bei 260–360° unterworfen und die Schmelze dann in saure, basische und neutrale Teile zerlegt. Die Säurefraktion enthielt zwei saure Indolderivate (*Ehrlich*-Reaktion), aber die geringe Menge und die grosse Instabilität verunmöglichte eine weitere Untersuchung.

Grösser war der basische Anteil, der über die Oxalate in die Basen B und C zerlegt werden konnte. Beide Basen besitzen noch die unveränderte Summenformel $C_{20}H_{26}ON_2$ des Ibogains, haben aber an Stelle der Methoxylgruppe eine N-Methylgruppe. Keine der beiden Basen konnte bis jetzt kristallisiert erhalten werden, dagegen lieferte Base B ein kristallines Oxalat, Hydrochlorid, Jodmethylat und 3,5-Dinitrobenzoat, Base C dagegen nur ein Hydrochlorid, das mit ½ Mol Wasser kristallisierte. Über die Beziehung zwischen den Strukturen dieser beiden Umwandlungsprodukte und derjenigen des Ibogains ist noch gar nichts bekannt.

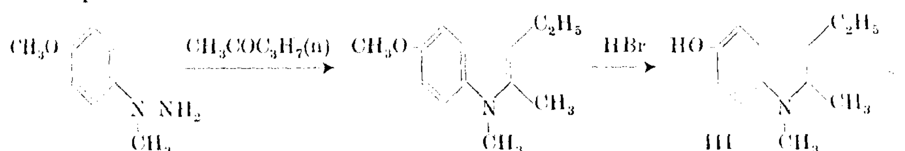
Die Neutralfraktion lieferte eine in Nadeln kristallisierende Substanz $C_{12}H_{15}ON$ vom Smp. 149–150° mit einem zugehörigen Pikrat vom Zersp. 115–118°. Die anfänglich positiven *Ehrlich*- und *Fichtenspan*-Reaktionen waren beim analysenreinen Produkt nicht mehr vorhanden, so dass es sich bei diesem neutralen Abbauprodukt um ein α,β-disubstituiertes Indol handeln konnte. Wie die Basen B und C enthielt auch die Verbindung $C_{12}H_{15}ON$ keine Methoxyl-, sondern eine N-Methylgruppe und zusätzlich zwei C-Methylgruppen. Ferner gab die Substanz eine positive, allerdings nicht sehr typische Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Berücksichtigt man die Tatsache, dass

[1]) *Raymond-Hamet*, Bl. Sci. pharmacol. **33**, 518 (1926); Bl. Soc. Chim. biol. **25**, 205 (1943).

[2]) *M.-M. Janot, R. Goutarel & R. P. A. Sneeden*, loc. cit.

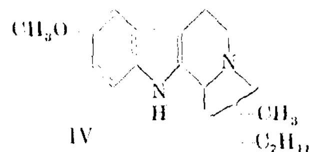
von *Janot* und Mitarb. (s. o.) durch Permanganatoxydation von Ibogain bereits das substituierte Anthranilsäurederivat II erhalten worden war, so war es naheliegend, das Neutralprodukt $C_{12}H_{15}ON$ als 1, 2-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-indol (III) zu formulieren. Zum gleichen Indol sind wir auch gekommen, als wir Base B (s. o.) erneut einer Kalischmelze unterwarfen. Das deutet darauf hin, dass B eine Zwischenstufe beim Abbau des Ibogains darstellt.

Das 1, 2-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-indol (III) haben wir dann aus p-Methoxy-N-methylphenylhydrazin und Methyl-n-propylketon synthetisch hergestellt; es erwies sich nach Smp., Misch-Smp. und Spektrum mit dem durch Abbau erhaltenen Stoff identisch.



Dadurch ist nicht nur erneut bestätigt worden, dass Ibogain ein Indolalkaloid ist, sondern die Stellung der Methyl- und der Äthylgruppe unseres Indols macht es ferner wahrscheinlich, dass Ibogain ein Tetrahydro-β-carbolinderivat ist. Die Wanderung der Methylgruppe vom Sauerstoff in der Stellung 5 des Indolrings an den Stickstoff ist wohl sonderbar, aber nicht ohne Präzedenzfälle[1]).

Bei Zimmertemperatur nimmt Ibogain mit Platin in Eisessig keinen Wasserstoff auf[2]), und es ist deshalb anzunehmen, dass der Rest $C_{11}H_{19}N$ keine Doppelbindung aufweist. Wenn wir das Indolderivat III durch Einführen des zweiten stickstoffhaltigen Ringes zu einem Tetrahydro-β-carbolin ergänzen und überdies das Vorliegen einer C-Methylgruppe berücksichtigen, so ergibt sich für Ibogain die Partialformel IV.



In der Reihe des Tetrahydro-carbazols hat man die Beobachtung gemacht, dass sich die UV.-Absorptionsmaxima um eine charakteristische Grösse verschieben, falls der Tetrahydro-carbazolring in Stellung 6 durch eine Methoxylgruppe substituiert ist. Die gleiche Verschiebung tritt auch beim Übergang vom Indol zum 5-Methoxyindol auf, doch sind hier die Verhältnisse nicht so übersichtlich. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen dem UV.-Spektrum des Ibogamins – das demjenigen des Yohimbans[3]) gleicht – und dem UV.-

[1]) *A. Stoll & J. Rutschmann*, Schweiz. Patentanmeldung S 21623/12p, 11/01, 31. 1. 50; *H. Meyer*, M. **28**, 642 (1907). [2]) *M.-M. Janot, R. Goutarel & R. P. A. Sneeden*, loc. cit. [3]) *J. Jost*, Helv. **32**, 1297 (1949).

Spektrum des Ibogains. Das langwelligere Maximum ist gegenüber demjenigen des Ibogamins um die gleiche Grösse (ca. 10 mμ) verschoben, wie dasjenige des 6-Methoxy-tetrahydro-carbazols gegenüber demjenigen von Tetrahydro-carbazol. Die Kurve des Tabernanthins zeigt neben einer weiteren Rotverschiebung die Ausbildung eines dritten Maximums.

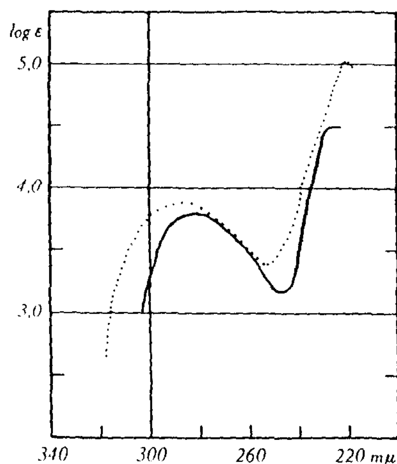


Fig. 1.

——— Tetrahydro-carbazol[1])
········ 6-Methoxy-tetrahydro-carbazol[2])
(beide in Alkohol).

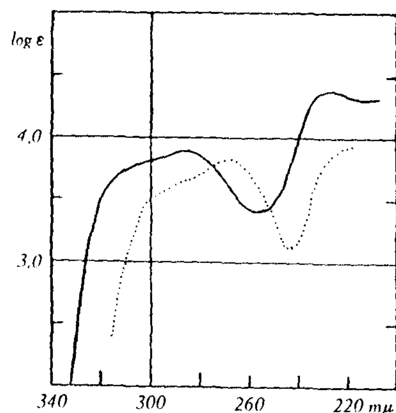


Fig. 2.

——— Neutralstoff $C_{12}H_{15}ON$ (III)
········ Oxy-indol[3])
(beide in Alkohol).

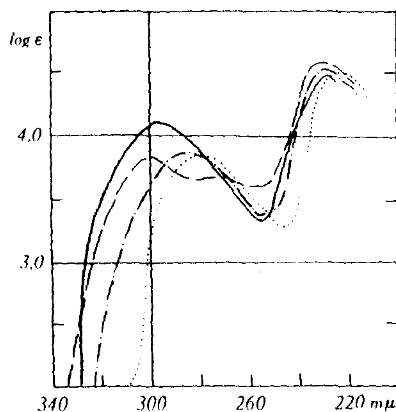


Fig. 3.

——— Ibogain $C_{20}H_{26}ON_2$ —·—·— Ibogamin $C_{19}H_{24}N_2$
— — — Tabernanthin $C_{21}H_{28}ON_2$ ········ Yohimban[4])
(alle in Alkohol).

[1]) *R. J. S. Beer, L. McGrath & A. Robertson*, Soc. **1950**, 2118.
[2]) Durch freundliche Vermittlung von *H. T. Openshaw*, University of St. Andrews (Scotland). [3]) *B. Witkop & F. Pruckner*, A. **554**, 126 (1943).
[4]) *J. Jost*, Helv. **32**, 1297 (1949).

Experimenteller Teil[1]).

Zur Reinigung des Ibogains wurde die Base in wässrig-essigsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht, abfiltriert, mit Alkali versetzt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde durch Al_2O_3 (*CIBA* grob) filtriert, der Äther völlig verdampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Die so erhaltene Base wurde bei 150° und 0,01 Torr sublimiert und zur Analyse 5mal aus Äthanol umkristallisiert. Nach 24stündigem Trocknen über P_2O_5 schmolzen die prismatischen Nadeln bei 150—152°.

$C_{20}H_{26}ON$	Ber. C 77,38	H 8,44	N 9,03	OCH_3 10,0	C-CH_3 4,83	Akt. H	0,32%
(310,41)	Gef. „ 77,23	„ 8,47	„ 8,90	„ 9,92	„ 4,31	„ kalt	0,22%
	„ 77,38	„ 8,55	„ 9,38	„ 9,92	„ 4,13	„ heiss	0,44%
	„ 77,43	„ 8,73	„ 9,33	„ 10,12%			
	„ 77,24	„ 8,48%					

Kalischmelze des Ibogains: Je 30 g KOH und NaOH wurden in einem Nickeltiegel geschmolzen und dann bei 260° allmählich mit 10 g Ibogain unter ständigem Rühren versetzt. Die Temperatur wurde innerhalb 10 Min. auf 310° gesteigert, dann wurden der Schmelze weitere 40 g KOH zugefügt und die Temperatur 15 Min. konstant gehalten. Innerhalb weiterer 15 Min. wurde dann die Temperatur des Metallbades auf 360° erhöht und 5 Min. auf dieser Höhe belassen. Bei dieser Operation ging das Ibogain bei 260° unter Braunfärbung zunächst in Lösung, worauf sich bei 280° wieder ockergelbe Knollen ausschieden. Bei ca. 300° entwickelten sich stark basisch riechende Dämpfe; gegen Ende der Schmelze ging alles unter heftiger Gasentwicklung in Lösung. Die erstarrte Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit 100 g festem Ammoniumchlorid versetzt und fünfmal mit je 150 cm³ Äther ausgeschüttelt, wodurch Basen und Neutralprodukte von den Säuren abgetrennt wurden.

1. *Aufarbeitung der sauren Bestandteile:* Die mit Äther erschöpfend ausgeschüttelte wässrig-alkalische Lösung wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann nacheinander mit verd. Sodalösung und verd. Natronlauge ausgeschüttelt und derart in starke und schwache Säurekomponenten aufgetrennt. Die Fraktion der starken Säuren ergab keine fassbaren Produkte. Die Fraktion der schwachen Säuren wurde mit Phosphorsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die sauren Bestandteile diesem mit verd. Ammoniak wieder entzogen. Mit verd. Phosphorsäure wurde dann wieder auf ca. pH 4—5 angesäuert und wieder ausgeäthert. Man erhielt auf diese Weise eine fast farblose Ätherlösung, während die wässerige Schicht tief dunkelbraun blieb, ohne jedoch nennenswerte Mengen von sauren Bestandteilen zu enthalten. Die getrocknete Ätherlösung hinterliess ein gelbes Öl mit Buttersäuregeruch, das bei 110° und 0,035 Torr destilliert wurde. Es sublimierte vorerst eine geringe Menge langer farbloser Nadeln; bei ca. 130° folgte ein gelbes Öl, das beim Erkalten kristallisierte. Dieses Kristallisat wurde mit schlechter Ausbeute aus Benzin umkristallisiert, doch konnte es nicht analysenrein erhalten werden. Diese saure Substanz gab eine äusserst intensive purpurweinrote *Ehrlich*-Reaktion, deren Farbe sich durch Zusatz von Nitrit langsam nach Violett verschob.

2. *Isolierung der basischen Bestandteile:* Die ätherische Lösung der neutralen und basischen Anteile wurde durch Ausschütteln mit 2-proz. Essigsäure von den starken Basen und anschliessend durch Ausschütteln mit 2-n. HCl von den schwachen Basen befreit. Nach dieser Behandlung enthielt die Ätherlösung nur noch neutrale Bestandteile (Aufarbeitung s. weiter unten). Die oben erhaltene essigsaure Lösung wurde mit Pottasche alkalinisiert und mit Äther ausgezogen. Die mit Pottasche getrocknete Ätherlösung hinterliess einen grauroten, schaumigen Rückstand. Bei 180—200°/0,04 Torr aus einem Kugelrohr destilliert, lieferte er 1,9 g basisches Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen und mit ätherischer Oxalsäurelösung als Oxalat gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde auf der Zentrifuge wiederholt mit frischem Äther gewaschen und dann getrocknet. Nach

[1]) Das Abbauprodukt $C_{12}H_{15}ON$ wurde erstmals von *E. Gellért* isoliert. Seine Konstitutionsermittlung und Synthese stammen von *C. A. Burckhardt*.

Lösen in wenig heissem Wasser und längerem Stehenlassen bei 0° kristallisierten daraus 1,1 g des schwerlöslichen Oxalates der Base B in feinen Nadeln aus, während das viel leichter lösliche Oxalat der Base C in Lösung blieb.

B-Oxalat: Das Oxalat wurde sechsmal aus Wasser umkristallisiert und zur Analyse bei 20° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{26}ON_2,C_2H_2O_4,H_2O$	Ber. C 65,67	H 7,46	N 6,96	N-CH_3 3,58	C-CH_3 3,58%
(418,48)	Gef. „ 65,60	„ 7,12	„ 6,91	„ 4,16	„ 4,03%
	„ 65,86	„ 7,34	„ 6,63		„ 3,52%

Bei 100° im H.V. 12 Std. getrocknet:

$C_{20}H_{26}ON_2,C_2H_2O_4$	Ber. C 65,97	H 7,04	N 6,96	C-CH_3 3,75%
(400,46)	Gef. „ 65,75	„ 7,16	„ 6,63	„ 4,25%

B-Hydrochlorid: Die freie Base B wurde in Methanol mit konz. Salzsäure versetzt und die feinen Nadeln fünfmal aus Wasser umkristallisiert. Zers. ca. 200°. Zur Analyse wurde bei 0,01 Torr und 100° 6 Std. über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{26}ON_2,HCl$	Ber. C 69,25	H 7,85	N 8,08	Cl 10,22%
(346,90)	Gef. „ 69,49	„ 8,06	„ 8,35	„ 10,44; 9,94%
	„ 69,37	„ 7,67	„ 8,38; 8,31	„ 10,90; 10,90%

Das 3,5-Dinitrobenzoat der Base B wurde mit einer methanolischen Lösung der Säure gefällt. Die tiefroten Nadeln wurden viermal aus Methanol umkristallisiert. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 0,1 Torr über P_2O_5 getrocknet. Smp. 115—118°.

$C_{20}H_{26}ON_2,C_7H_4O_6N_2,H_2O$	Ber. C 58,05	H 6,13	N 10,03%
(540,55)	Gef. „ 58,05	„ 5,89	„ 10,10%

B-Jodmethylat: Base B wurde 2 Std. mit überschüssigem Methyljodid in Methanol gekocht. Aus Methanol fünfmal umkristallisiert, zersetzte sich das Jodmethylat bei 251°. Zur Analyse wurde es 20 Std. bei 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{26}ON_2,CH_3J$	Ber. C 55,75	H 6,46	N 6,19	J 28,06	N-CH_3 3,32%
(452,38)	Gef. „ 55,54	„ 6,73	„ 5,89	„ 28,09	„ 3,71; 4,63%

Zerewitinoff-Bestimmung an der amorphen, 6 Std. bei 15 Torr über P_2O_5 getrockneten Base B.

$C_{20}H_{26}ON_2$ Ber. 1 akt. H 0,33% Gef. akt. H kalt 0,46; 0,43% heiss 0,48; 0,45%

Base C: Die wässerige Mutterlauge der B-Oxalat-Kristalle wurde mit 2-n. NaOH alkalinisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Abdampfen ein gelbliches Öl, das bei 180—190°/0,03 Torr aus einem Kugelrohr destilliert wurde. Die leicht gelbliche, ölige Base wurde heiss in 2-n. HCl gelöst, worauf beim Abkühlen das Hydrochlorid der Base C in Blättchen ausfiel. Es wurde für die Analyse viermal aus Methanol umkristallisiert und 15 Std. bei 0,1 Torr über P_2O_5 und Paraffin getrocknet. Zerspkt. 240°.

$C_{20}H_{26}ON_2,HCl,\frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 67,51	H 7,92	N 7,88	Cl 9,98	C-CH_3 4,3	N-CH_3 4,3 %
(355,91)	Gef. „ 67,41	„ 7,82	„ 7,76	„ 10,22	„ 3,96	„ 9,71%

3. Isolierung der neutralen Bestandteile: Die Ätherlösung der Neutralstoffe wurde mehrmals mit kleinen Portionen n. NaOH ausgeschüttelt, bis sich Phenolphtalein zum erstenmal rot färbte. Nach einmaligem Waschen mit Wasser wurde über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand (450 mg) bei 120—130° und 0,03 Torr destilliert. Es ging ein rötliches Öl über, das beim Abkühlen z. T. kristallinisch erstarrte. Nach einer zweiten Destillation wurde aus wenig Äther-Petroläther bei 0° kristallisiert: farblose Nadeln mit positiver *Ehrlich*- und *Fichtenspan*-Reaktion. Diese Reaktionen waren jedoch nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther negativ. Das so gereinigte Präparat vom Smp. 149—150° wurde zur Analyse bei 0,03 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{12}H_{15}ON$	Ber. C 76,19	H 7,93	N 7,47	C-CH_3 7,9	N-CH_3 7,9 %
(189,25)	Gef. „ 76,17	„ 7,73	„ 7,45	„ 12,31	„ 5,53%

Pikrat: Das Pikrat wurde aus benzolischer Lösung mit einer benzolischen Lösung von Pikrinsäure gefällt. Aus Ligroin in roten Nadeln, Zers. bei 115–118°. Für die Analyse wurde das Pikrat viermal umkristallisiert und 6 Std. bei 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{12}H_{15}ON, C_6H_3O_7N_3$	Ber. C 51,67	H 4,33	N 13,39	C–CH_3 (1) 3,59%
(418,45)	Gef. „ 51,10	„ 5,05	„ 13,33	„ 6,67%

Synthese des 1,2-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-indols (III).

a) 1,2-Dimethyl-3-äthyl-5-methoxy-indol: zu 40 g p-Methoxy-N-methyl-phenylhydrazin[1]) wurden in einem Schliffkolben 30 g Methyl-n-propylketon gegossen, wobei unter anfänglicher Trübung Selbsterwärmung eintrat. Dann wurde 16 Std. auf 100° erhitzt. Dabei schied sich Wasser ab, das bei 50° und 13 Torr entfernt wurde. Das zurückbleibende dunkelrote, ölige Phenylhydrazon wurde in einem 250 cm³ *Claisen*-Kolben mit 20 g Zinkchlorid versetzt, wobei Selbsterwärmung eintrat. Es wurde bei 13 Torr 45 Min. auf 130° erhitzt und die Temperatur anschliessend langsam auf 230° gesteigert. Bei 180° setzte Gasentwicklung ein, bei 200° begann der Kolbeninhalt zu sieden. Bei einer Badtemperatur von 220–230° ging die Hauptfraktion (18 g) zwischen 170–175° als schwach gelbliches Öl über, das beim Abkühlen zum grössten Teil erstarrte. Bei einer zweiten Vakuumdestillation wurde ein nicht kristallisierender Vorlauf abgetrennt. Die Hauptfraktion wurde zur Analyse fünfmal aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Die farblosen Blättchen, Smp. 62–64°, wurden bei 20° 12 Std. bei 0,1 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{13}H_{17}ON$	Ber. C 76,81	H 8,43	N 6,89%
(203,28)	Gef. „ 76,76	„ 8,61	„ 6,63%

b) 1,2-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-indol: Versuche zur Entmethylierung mit Pyridinhydrochlorid und mit Aluminiumchlorid führten zu keinem Erfolg, dagegen gelang die Spaltung mit Bromwasserstoff in Eisessig.

1,2 g 1,2-Dimethyl-3-äthyl-5-methoxy-indol wurden analog den Versuchen von *Milne & Tomlinson*[2]) mit 15 cm³ Eisessig und 3 cm³ 50-proz. Bromwasserstoff 2 Std. in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich die gelbliche Lösung nach 15 Min. rot zu färben begann und zum Schluss dunkelrot wurde. Die erkaltete Lösung wurde unter Stickstoff und Eiskühlung mit 2-n. NaOH alkalisch gemacht und mit je 25 cm³ Äther zehnmal ausgeschüttelt. Dieser Ätherauszug wurde nun mit wenig n. HCl ausgeschüttelt und anschliessend mit n. NaOH von letzten Säureresten befreit und einmal mit Wasser nachgewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Abdampfen im Vakuum 1,45 g dunkelrotes Öl. Dieses wurde bei 0,04–0,03 Torr im Kugelrohr destilliert. Nach einem farblosen Vorlauf, der bei 80–105° überging und nicht kristallisierte, wurden zwei Fraktionen, 105–120° (0,34 g) und 120–160° (0,45 g), aufgefangen, die beide in der Kälte auskristallisierten. Beide Fraktionen aus Äther-Petroläther dreimal umkristallisiert, lieferten zusammen 150 mg farblose Nadeln vom Smp. 150–152°, die zur Analyse 12 Std. bei 20° und 0,1 Torr über P_2O_5 und Paraffin getrocknet wurden.

$C_{12}H_{15}ON$	Ber. C 76,15	H 7,99	N 7,4 %
(189,25)	Gef. „ 76,32	„ 7,93	„ 7,54%

Der Misch-Smp. des Neutralproduktes aus der Kalischmelze von Ibogain (Smp. 149–150°) und des synthetischen 1,2-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-indols (Smp. 150–152°) lag bei 148–150°, die UV.-Spektren der beiden Substanzen waren identisch.

Die Analysen verdanken wir dem Mikrolabor der *CIBA Aktiengesellschaft* (Leitung Dr. *H. Gysel*) und der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel. Die UV.-Spektren wurden in der *CIBA* (Dr. *H. Gysel*) mit einem *Beckman*-Quartz-Spektrophotometer Modell DU aufgenommen.

---

[1]) *E. Späth & O. Brunner*, B. **58**, 522 (1925).
[2]) *A. H. Milne & M. L. Tomlinson*, Soc. **1952**, 2789.

Zusammenfassung.

Aus den Produkten der Kalischmelze des Ibogains wurden zwei Indolbasen B ($C_{20}H_{26}ON_2$) und C ($C_{20}H_{26}ON_2$) und eine Neutralsubstanz $C_{12}H_{15}ON$ isoliert, die sich durch Vergleich mit einem synthetischen Produkt als das bisher noch unbekannte 1,2-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-indol erwies.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel
und Forschungslaboratorien
der *CIBA Aktiengesellschaft*, Pharm. Abt., Basel.

169. Über die Glykoside von Bowiea volubilis *Harvey*.

2. Mitteilung[1]).

Glykoside und Aglykone, 118. Mitteilung[2])

von **A. Katz.**

(21. VII. 53.)

Vor einiger Zeit berichtete ich über die Isolierung der Glykoside Bovosid A, B und C aus den Zwiebeln der südafrikanischen Liliacee Bowiea volubilis *Harvey*[1]). Die drei Glykoside erwiesen sich von starker Toxizität im *Hatcher*-Test und zeigen das für die herzaktiven Substanzen des Scilla-Bufo-Types charakteristische UV.-Spektrum. Sie sind verschieden von den früher von *Scheermesser*[3]) in geringer Ausbeute erhaltenen Bowieatoxinen A und B. Die Arbeit an Bowiea volubilis musste Ende 1949 aus äusseren Gründen für einige Zeit unterbrochen werden. Nach Wiederaufnahme der Arbeit wurden vier weitere Muster der Droge extrahiert, wobei nicht wie früher weisse Zwiebeln, sondern grüne Zwiebeln verwendet wurden[4]). Obwohl beabsichtigt war, über diese Arbeiten erst zu berichten, wenn die Resultate sämtlicher Extraktionen vorliegen, sollen im Hinblick auf andere Publikationen[5]) über Bowiea volubilis jetzt schon kurz die bisherigen Resultate mitgeteilt werden. Im übrigen befasst sich vorliegende Publikation mit den ersten Schritten zur Aufklärung der Konstitution von Bovosid A.

[1]) 1. Mitt.: *A. Katz*, Helv. **33**, 1420 (1950).

[2]) 117. Mitt.: *Ch. Tamm, J. P. Rosselet*, Helv. **36**, 1309 (1953).

[3]) *F. Scheermesser*, Diss. Braunschweig, 1936.

[4]) Wie schon früher erwähnt, gibt es grüne und weisse Bowiea-vol.-Zwiebeln. Dr. *Gerstner* †, Johannesburg, der die früher verwendeten Zwiebeln lieferte, neigte zur Ansicht, dass es sich um Varietäten handelt. Nach einer Mitteilung von Dr. *Pole Evans*, Natal, sind jedoch die jungen Zwiebeln weiss und die älteren grün. Bevor exakte botanische Untersuchungen vorliegen, scheint mir diese Frage noch offen.

[5]) *G. Schenk & F. Rattinger*, D.R.P. 59051. — *R. Tschesche & K. Sellhorn*, B. **86**, 54 (1953).